

Лекція за темою «Періодичний закон Д.І.Менделєєва на основі електронної будови атомів» 1

Перші спроби класифікації елементів

У 60-х роках минулого століття було відомо 64 хімічних елементи. До їх числа входили відомі з давнини елементи, такі як золото, срібло, сірка та інші. У XVIII столітті відкрили 16 елементів, серед яких азот, кисень, водень, у XIX столітті — ще 38 нових елементів.

Перші спроби класифікації елементів належать Лавуазьє та Берцеліусу, які поділили усі відомі елементи на метали та неметали.

У 1829 році німецький хімік Деберейнер об'єднав елементи у декілька груп по три елементи в кожній, тобто створив тріади елементів, схожих за хімічними властивостями. Атомна маса середнього елемента тріади визначалась як середнє арифметичне атомних мас двох сусідніх елементів. Наприклад:

$$A_{\text{Na}} = \frac{(A_{\text{Li}} + A_{\text{K}})}{2} = \frac{(6,9 + 39,1)}{2} = 23.$$

У 1857 році англієць Одлінг, а у 1862 році француз Шанкуртуа розмістили елементи за зростанням атомних мас і встановили періодичність зміни їх хімічних властивостей. Шанкуртуа розмістив усі відомі елементи в міру збільшення їх атомних мас у ланцюжок, який обгинав циліндр під кутом 45°, та встановив, що коли поділити циліндр на 16 вертикальних ділянок, то у кожній ділянці знаходяться схожі за хімічними властивостями елементи.

У 1864 році Ньюлендс заявив про відкриття закону «октав». Згідно з цим законом, властивості елементів повторюються через кожні сім елементів. За основу класифікації елементів, Ньюлендс прийняв їх еквівалентні маси. Він намагався розмістити 64 відомих на той час елементи у вісім груп по сім елементів у кожній. Оскільки елементів виявилось більше, ніж комірок у таблиці, Ньюлендс іноді записував в одну комірку два елементи. Він також не передбачав існування ще не відкритих елементів.

До кінця 60-х років XIX століття було зроблено більше **50 спроб класифікації хімічних елементів.**

Найближче до відкриття періодичного закону підійшов Л. Мейєр. У 1864 році він опублікував таблицю, в якій розмістив 44 із 64 відомих елементів у шести групах

відповідно до зростання атомних мас за їх вищою валентністю за воднем. У 1868 році Л. Мейєр опублікував напівдовгу таблицю елементів, в якій вперше вказав періоди. Запропонована таблиця мала ряд суттєвих недоліків: не включала ряд відомих елементів, таких як Н, В, Іп, U тощо; 12 елементів розміщені в таблиці невірно. У цій таблиці елементи розпочинаються зразу з другого періоду, оскільки Мейєр не передбачав існування періоду, який складається з двох елементів — водню та гелію. Основним недоліком робіт Л. Мейєра є відсутність наукової основи класифікації елементів. Він, на жаль, не спробував з'ясувати причину періодичної зміни властивостей елементів та їх сполук.

Періодичний закон Д. І. Менделєєва

Д.І. Менделєєв, як і його попередники, основною характеристикою елемента вибрав його атомну масу. В книзі «Основи хімії» Д. І. Менделєєв писав: «Масса вещества есть именно такое свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства. Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимость между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными их весами — с другой».

На відміну від попередників, Д. І. Менделєєв шукав закономірність у зміні атомних мас не лише у хімічно схожих елементів, а також у несхожих. Наприклад, порівнюючи хімічні властивості відомих на той час галогенів, лужних і лужноземельних металів, Д. І. Менделєєв робить висновок, що при зростанні атомних мас елементів з переходом від галогенів до лужних металів, а потім до лужноземельних, хімічні властивості простих речовин кожного разу закономірно змінюються від неметалічних у галогенів до виражених металічних у лужних метал і в з їх наступним зменшенням у лужноземельних елементів. Властивості оксидів і гідроксидів цих елементів також змінюються періодично.

Таким чином, Д. І. Менделєєв довів, що при зростанні атомних мас хімічні властивості елементів та їх сполук, а також хімічні властивості відповідних простих речовин закономірно змінюються, періодично повторюючись через певне число елементів. Суть **періодичного закону Д.І. Менделєєва** виклав у **1869 році**: «Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов».

Слід зазначити, що з 1954 року замість терміна «атомна вага» використовують

— «атомна маса».

Періодичне повторення властивостей елементів та їх сполук стає наочнішим, якщо розмістити елементи у вигляді таблиці — періодичної системи.

Суть періодичної системи полягає в тому, що при розміщенні всіх елементів у ряд в міру зростання атомної маси цей ряд можна поділити на періоди, у межах яких хімічні та деякі фізичні властивості простих речовин елементів монотонно змінюються від виражених металічних до типових неметалічних і закінчується період інертним газом. З переходом від періоду до періоду відбувається стрибкоподібна зміна властивостей елементів та їх сполук.

У 1871 році Д. І. Менделєєв для досягнення більшої відповідності хімічних властивостей елементів та їх сполук змінив у періодичній системі положення 17 елементів, які були розмішені відповідно до зростання їх атомних мас, Наступні експериментальні дані по уточненню атомних мас елементів підтвердили вірність внесених Д. І. Менделєєвим поправок.

На основі відкритого періодичного закону і створеної періодичної системи Д.І. Менделєєв **передбачив існування шести невідомих елементів**, які повинні були зайняти вільні комірки у періодичній таблиці, та описав їх властивості. Три елементи незабаром були відкриті — Скандій, Галій і Германій, їх властивості та властивості утворених ними сполук були дуже близькі до описаних. Згодом були відкриті ще три передбачені Д. І. Менделєєвим елементи — Технецій, Реній та Полоній.

Відкриття періодичного закону сприяло подальшому бурхливому розвитку хімії: за наступні 30 років було відкрито 20 нових елементів.

Описання періодичної системи

Періодична система елементів є графічним відображенням періодичного закону. На сьогодні вона містить 110 елементів. Вже є дані про одержання 111, 112 та 114 елементів. На відміну від інших важких елементів, період напіврозпаду яких вимірюється в долях секунди, елемент з атомним номером 114, який одержали російські вчені Інституту ядерних досліджень, є довгожителем. Його період напіврозпаду близько 30 секунд, атомна маса дорівнює 289.

Перший варіант періодичної системи, запропонований Д. І. Менделєєвим у 1869 році, мав **довгу форму**, тобто в ній періоди були розміщені в одну строчку.

У грудні 1870 року Д. І. Менделєєв опублікував другий варіант періодичної

системи — **коротку форму**, в якій періоди ділилися на ряди, а групи — на головну і побічну підгрупи.

*Існують більше 500 варіантів періодичної системи, однак кращими залишаються варіанти, запропоновані Д. І. Менделєєвим. Суттєвим недоліком короткої форми періодичної системи є існування в одній групі несхожих елементів, тобто елементів головних і побічних підгруп, які дуже відрізняються за хімічними властивостями. Тому також використовують довгу форму періодичної системи. Недоліком цієї форми системи є її розтягненість. Щоб зробити довгу форму періодичної системи більш компактною, виносять лантаніди з шостого періоду та актиноіди з сьомого і розміщують їх окремо під періодичною таблицею. Такий варіант періодичної системи називають **напівдовгим**.*

У структурі періодичної системи перш за все виділяють **періоди**. Це горизонтальні ряди елементів періодичної системи, в яких властивості елементів змінюються від типових металічних до виражених неметалічних.

Періодична система містить **сім періодів** — три коротких і чотири довгих, які нумерують арабськими цифрами. *Перший період містить всього два елементи — водень і гелій. Наступні два періоди також короткі, кожен містить по вісім елементів. Елементи цих періодів називають **типовими**, їх властивості закономірно змінюються від типового металу до інертного газу. Четвертий і п'ятий періоди складаються з 18 елементів кожний, шостий — дуже довгий і містить 32 елементи. Услід за шостим періодом іде незавершений сьомий. Періодична система елементів містить **10 рядів**. Перші три періоди періодичної системи складаються з одного ряду, великі періоди — четвертий, п'ятий і шостий містять по два ряди кожний. У сьомому періоді знаходиться один ряд, який включає 24 елементи. Кожний великий період складається з **парного і непарного рядів**. Парні ряди містять елементи метали, у непарних рядах великих періодів властивості елементів змінюються так, як у типових елементів, тобто від металічних до виражених неметалічних.*

У шостому періоді знаходяться 14 елементів, які називають **лантанідами**, тобто подібними до лантану. Ці елементи ідуть услід за лантаном і схожі з ним за хімічними властивостями. Аналогічно сьомий період також містить 14 елементів, які називають **актиноідами**, тобто тими, які розташовані за актинієм.

За хімічними властивостями актиноіди схожі на лантаніди, але горизонтальна

схожість властивостей елементів у них менш виражена.

Вертикальні стовпці періодичної системи, які містять елементи, схожі за хімічними властивостями, називають **групами**. Групи нумерують римськими цифрами з літерами А та В. Інколи групи ІА та ІВ називають, відповідно, головною та побічною підгрупами. Підгрупи, які складаються з типових елементів і *s*- та *p*-елементів парних рядів великих періодів, називають **головними підгрупами**, *d*- та *f*- елементи непарних рядів великих періодів складають побічні підгрупи. Головна підгрупа позначається літерою А, побічна — літерою В.

Закон Мозлі

Усі елементи періодичної системи пронумеровані в тому порядку, в якому вони слідує один за другим. Такі номери елементів називають **порядковими**. Часто використовують поняття **атомний номер елемента**. Він чисельно дорівнює заряду ядра його атома. Таким чином, елементові відповідає атомний номер, який дорівнює числу електронів у атомі та заряду його ядра. Атомний номер елемента позначають *Z*.

У 1913 році англійський фізик Генрі Дж. Мозлі встановив, що атомний номер будь-якого елемента можна визначити за результатом вивчення його рентгенівського спектра.

Рентгенівські промені відкрив у 1895 році німецький фізик Вільгельм Конрад Рентген. Вони виникають у вакуумованих скляних трубках при проходженні електричного струму. У цих трубках катод є джерелом електронів, а анод виготовляють із платини або вольфраму, на які наносять тонкий шар простої речовини досліджуваного елемента або його сполуку (рис. 5).

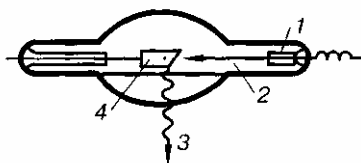


Рис. 5. Схема рентгенівської трубки

Рентгенівські промені не відхиляються у магнітному та електричному полях, вони є короткохвильовим електромагнітним випромінюванням з високою проникною здатністю, яке іонізує повітря та спричиняє почорніння фотографічної пластинки. Воно виникає внаслідок взаємодії електронів, що рухаються з великою швидкістю, з атомами елемента, нанесеного на анод, рентгенівський спектр якого необхідно отримати. При їх співударі з внутрішніх електронних шарів атома вириваються

електрони, а на звільнені атомні орбіталі, випромінюючи енергію, переходять електрони зовнішніх енергетичних рівнів (рис. 6).

Потік електронів 2, який випромінює катод 1, направляють на анод 4 рентгенівської трубки. Рентгенівські промені 3, які виникають, пропускають крізь дифракційну решітку на фотографічну пластинку і, таким чином, одержують рентгенівський спектр випромінювання елемента. Він є лінійчастим і складається з невеликого числа серій ліній, які позначають латинськими літерами K, L, M, N, O, P. Лінії, які складають окремі серії, позначають грецькими літерами α , β , γ .

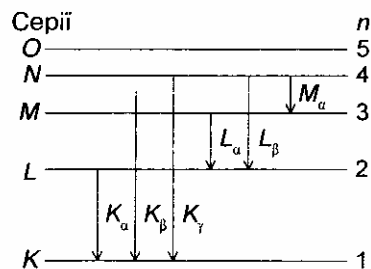


Рис. 6. Схема виникнення рентгенівського спектра (n — головне квантове число)

Вивчаючи рентгенівські спектри випромінювання різних хімічних елементів, Мозлі встановив, що при збільшенні атомного номера елемента довжини хвиль для однакових ліній одностипових серій (наприклад, K_{α}) закономірно зміщуються до більш коротких довжин хвиль.

На основі експериментальне встановленої залежності у 1913 році Мозлі сформулював закон, згідно з яким **корінь квадратний із частоти конкретної лінії однакової серії характеристичного рентгенівського спектра випромінювання елемента прямо пропорційний його атомному номеру:**

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(Z - \sigma) \text{ або } \sqrt{\nu} = a(Z - \sigma),$$

де λ — довжина хвилі, ν — частота випромінювання, Z — атомний номер елемента, a та σ — експериментальне визначені константи, однакові для аналогічних ліній даної серії рентгенівського випромінювання (наприклад, K_{α} , L_{α} , M_{α}).

Залежність зміни довжин хвиль рентгенівського випромінювання від атомного номера елемента часто зображають графічно за допомогою діаграми Мозлі. Приклад діаграми для елементів від алюмінію до цинку наведений на рисунку 7.

За допомогою діаграм Мозлі визначають атомні номери відомих та ще невідкритих

елементів, а також число елементів, розміщених між воднем та ураном.

У 1920 році англійський фізик Д. Чедвік визначив заряди ядер деяких хімічних елементів. В усіх випадках знайдені Д. Чедвіком значення зарядів ядер співпадали з величиною Z формулі закону Мозлі.

На основі робіт Мозлі встановлено, що дійсною причиною періодичної зміни властивостей елементів є не атомні маси, а позитивні заряди ядер атомів, які чисельно дорівнюють атомним номерам елементів.

Тому **періодичний закон формулюють так:** властивості хімічних елементів, також; форми та властивості їх сполук, знаходяться в періодичній залежності від величини заряду ядер їх атомів.

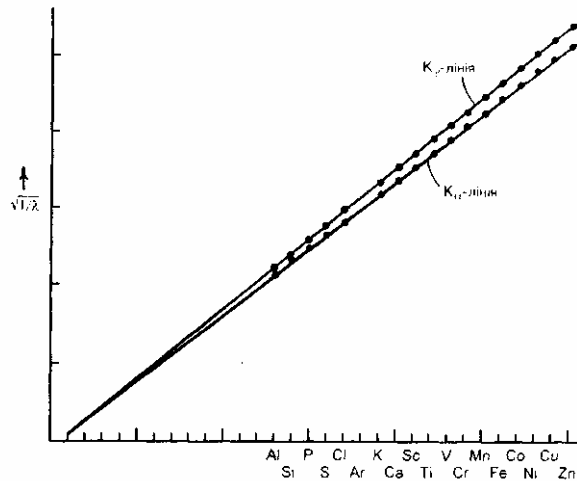


Рис. 7. Графік залежності між коренями квадратними із обернених величин довжин хвиль рентгенівського випромінювання елементів та їх положенням у періодичній системі

Дослідження Мозлі підтвердили правильність розміщення у періодичній системі елементів, які за значенням атомних мас знаходились не на своїх місцях. Так, враховуючи хімічні властивості, Кобальт ($A_r = 58,9$) був поставлений Менделєєвим перед Ніколом ($A_r = 58,7$), Телур ($A_r = 127,6$) перед Йодом ($A_r = 126,9$), а Аргон ($A_r = 39,9$) перед Калієм ($A_r = 39,1$). Після визначення зарядів ядер елементів виявилось, що усі вказані елементи розміщені у періодичній системі за значенням їх атомних номерів.

Періодичний закон Д. І. Менделєєва на основі теорії будови атома

Після відкриття періодичного закону та створення періодичної системи елементів багато питань залишалось нез'ясованими. Так, не було встановлено, чи існують елементи між воднем та гелієм, де у періодичній системі повинні розміщуватися благородні гази та рідкоземельні елементи, скільки елементів знаходяться між воднем та ураном і в яку групу періодичної системи слід помістити водень. Також неможливо було пояснити наявність у одній групі періодичної системи галогенів та металів підгрупи марганцю, халькогенів та елементів підгрупи хрому, які різко відрізняються за хімічними властивостями.

Основне, що неможливо було пояснити на основі періодичного закону, це причини періодичної зміни хімічних і фізичних властивостей елементів та їх сполук.

Згадані проблеми були вирішені після встановлення будови атома та відкриття закону Мозлі.

Оскільки положення елемента у періодичній системі визначають зарядом його ядра, який чисельно дорівнює атомному номеру елемента, у атома водню заряд ядра дорівнює одиниці, тобто $Z=1$, відповідно у атома гелію $Z=2$. Очевидно, що між воднем та гелієм не можуть знаходитися інші елементи. Після визначення атомного номера урану було встановлено число елементів, розміщених між воднем і ураном, та атомні номери ще не відкритих елементів.

Оскільки благородні гази мають завершену конфігурацію зовнішнього електронного шару — два електрони у Гелію і по вісім електронів у інших елементів, їх розмістили в кінці кожного періоду.

Існування в одній групі елементів головної та побічної підгруп, які відрізняються за хімічними властивостями, зумовлене наявністю у атомів цих елементів однакового числа валентних електронів. У цьому полягає **фізичний зміст номера групи**. Елементи однієї групи у сполуках мають однаковий вищий ступінь окиснення, який дорівнює номеру групи. У вищому ступені окиснення елементи головної та побічної підгруп утворюють схожі за хімічними властивостями оксиди та гідроксиди. *Наприклад, елементи VII A групи — галогени, у зовнішньому енергетичному рівні мають сім валентних електронів, загальної електронної формули ns^2np^5 і є неметалами. Елементи підгрупи Мангану — метали також мають сім валентних електронів, які розміщені у зовнішньому і перед-зовнішньому електронних шарах, їх загальна електронна формула*

$(n - 1)d^5 ns^2$. Наявність двох електронів у зовнішньому енергетичному рівні обумовлює їх металічні властивості. Однак у вищому ступені окиснення елементи обох підгруп утворюють кислотні оксиди Cl_2O_7 і Mn_2O_7 , а їх гідроксиди є найбільш сильними мінеральними кислотами. Це хлорна кислота $HClO_4$ та марганцева кислота $HMnO_4$.

У період об'єднані елементи з однаковим числом заповнених енергетичних рівнів. **Номер періоду**, в якому знаходиться елемент, дорівнює значенню головного квантового числа його зовнішнього енергетичного рівня.

У елементів малих періодів заповнюється електронами лише зовнішній енергетичний рівень. У елементів великих періодів заповнюються електронами підрівні зовнішнього, передзовнішнього та третього зовні енергетичних рівнів. Число елементів у періоді визначають числом електронів, які заповнюють указані підрівні. Наприклад, у елементів третього періоду заповнюються електронами $3s$ та $3p$ енергетичні підрівні, які містять вісім електронів. В свою чергу третій період має вісім елементів. У елементів четвертого періоду заповнюються електронами $4s$ і $4p$ атомні орбіталі, а також атомні орбіталі $3d$ енергетичного підрівня. Всього дев'ять атомних орбіталей, на яких розміщуються 18 електронів, тому четвертий період включає 18 елементів. Кожний період починається лужним металом, який має на зовнішньому енергетичному рівні один електрон, і закінчується благородним газом з повністю заповненим електронами зовнішнім енергетичним рівнем.

В залежності від того, який енергетичний підрівень заповнюється електронами останнім, усі елементи поділяють на **чотири сімейства**.

Сімейство s-елементів містить елементи, в атомах яких заповнюється електронами s -підрівень зовнішнього енергетичного рівня. До цього сімейства належать перші два елементи кожного періоду.

У **сімействі p-елементів** заповнюються електронами атомні орбіталі p -підрівня зовнішнього енергетичного рівня. Це останні шість елементів кожного періоду, крім першого та сьомого.

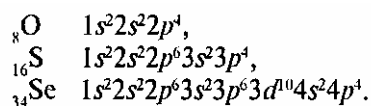
У **сімействі d-елементів** заповнюється електронами d -підрівень передзовнішнього енергетичного рівня, а на s -підрівні зовнішнього енергетичного рівня залишається один чи два електрони, крім Паладію, у якого у зовнішньому енергетичному рівні немає електронів. Десять d -елементів розмішені у четвертому та п'ятому періодах між s - і p -елементами, а в шостому періоді — між f - і p -елементами. Це елементи побічних підгруп,

їх інколи називають **перехідними елементами**. Оскільки у d -елементів заповнюється електронами d -підрівень передзовнішнього електронного шару, їх властивості зі збільшенням заряду ядра елемента змінюються незначно.

У сімействі f -елементів заповнюється електронами f -підрівень третього зовні енергетичного рівня, а в зовнішньому енергетичному рівні цих елементів містяться два s -електрони. По 14 f -елементів, які розміщені між s - та d -елементами, знаходяться у шостому і сьомому періодах. Це **лантаноїди і актиноїди**.

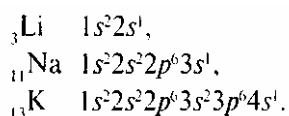
Теорія будови атома пояснює також періодичність зміни хімічних і фізичних властивостей елементів та їх сполук. Зростання зарядів атомних ядер від 1 до 110 і, відповідно, зростання числа електронів у атомах приводить до періодичного повторення зовнішніх електронних конфігурацій атомів, про що свідчать дані таблиці 3.

Оскільки хімічні властивості елементів та їх сполук залежать від електронної конфігурації валентних електронів, то вони також змінюються періодично. У цьому полягає **фізичний зміст періодичного закону**. *Наприклад, халькогени виявляють подібні хімічні властивості тому, що мають однакову електронну конфігурацію зовнішнього електронного шару ns^2np^4 .*



Наявність шести зовнішніх електронів зумовлює їх виражені неметалічні властивості, високу окислювальну активність, а також кислотні властивості оксидів та гідроксидів.

Лужні метали, які мають на зовнішньому енергетичному рівні один електрон загальної формули ns^1 і завершений передзовнішній енергетичний рівень, схожі за хімічними властивостями. Наявність одного валентного електрона у зовнішньому рівні зумовлює їх металічні властивості, високу відновну активність, основні властивості оксидів та гідроксидів.



Таким чином, електронні аналоги є аналогами хімічними.

Електронні конфігурації атомів елементів

Період	Z	Елемент	Електронна конфігурація	Період	Z	Елемент	Електронна конфігурація	
1	1	H	$1s^1$	4	32	Ge	$3d^{10}4s^24p^2$	
	2	He	$1s^2$		33	As	$3d^{10}4s^24p^3$	
2	3	Li	$[\text{He}] 2s^1$		34	Se	$3d^{10}4s^24p^4$	
	4	Be	$2s^2$		35	Br	$3d^{10}4s^24p^5$	
	5	B	$2s^2 2p^1$		36	Kr	$3d^{10}4s^24p^6$	
	6	C	$2s^2 2p^2$		5	37	Rb	$[\text{Kr}] 5s^1$
	7	N	$2s^2 2p^3$			38	Sr	$5s^2$
	8	O	$2s^2 2p^4$			39	Y	$4d^1 5s^2$
	9	F	$2s^2 2p^5$			40	Zr	$4d^2 5s^2$
	10	Ne	$2s^2 2p^6$			41	Nb	$4d^4 5s^1$
3	11	Na	$[\text{Ne}] 3s^1$	42		Mo	$4d^5 5s^1$	
	12	Mg	$3s^2$	43		Tc	$4d^5 5s^2$	
	13	Al	$3s^2 3p^1$	44		Ru	$4d^7 5s^1$	
	14	Si	$3s^2 3p^2$	45	Rh	$4d^8 5s^1$		
	15	P	$3s^2 3p^3$	46	Pd	$4d^{10} 5s^0$		
	16	S	$3s^2 3p^4$	47	Ag	$4d^{10} 5s^1$		
	17	Cl	$3s^2 3p^5$	48	Cd	$4d^{10} 5s^2$		
	18	Ar	$3s^2 3p^6$	49	In	$4d^{10} 5s^2 5p^1$		
4	19	K	$[\text{Ar}] 4s^1$	50	Sn	$4d^{10} 5s^2 5p^2$		
	20	Ca	$4s^2$	51	Sb	$4d^{10} 5s^2 5p^3$		
	21	Sc	$3d^1 4s^2$	52	Te	$4d^{10} 5s^2 5p^4$		
	22	Ti	$3d^2 4s^2$	53	I	$4d^{10} 5s^2 5p^5$		
	23	V	$3d^3 4s^2$	54	Xe	$4d^{10} 5s^2 5p^6$		
	24	Cr	$3d^5 4s^1$	6	55	Cs	$[\text{Xe}] 6s^1$	
	25	Mn	$3d^5 4s^2$		56	Ba	$6s^2$	
	26	Fe	$3d^6 4s^2$		57	La	$5d^1 6s^2$	
	27	Co	$3d^7 4s^2$		58	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	
	28	Ni	$3d^8 4s^2$		59	Pr	$4f^3 6s^2$	
	29	Cu	$3d^{10} 4s^1$		60	Nd	$4f^4 6s^2$	
	30	Zn	$3d^{10} 4s^2$		61	Pm	$4f^5 6s^2$	
	31	Ga	$3d^{10} 4s^2 4p^1$		62	Sm	$4f^6 6s^2$	

Період	Z	Елемент	Електронна конфігурація	Період	Z	Елемент	Електронна конфігурація
6	63	Eu	$4f^7 6s^2$	7	87	Fr	$[Rn] 7s^1$
	64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$		88	Ra	$7s^2$
	65	Tb	$4f^9 6s^2$		89	Ac	$6d^1 7s^2$
	66	Dy	$4f^{10} 6s^2$		90	Th	$6d^2 7s^2$
	67	Ho	$4f^{11} 6s^2$		91	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$
	68	Er	$4f^{12} 6s^2$		92	U	$5f^3 6d^1 7s^2$
	69	Tm	$4f^{13} 6s^2$		93	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$
	70	Yb	$4f^{14} 6s^2$		94	Pu	$5f^6 7s^2$
	71	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$		95	Am	$5f^7 7s^2$
	72	Hf	$4f^{14} 5d^2 6s^2$		96	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$
	73	Ta	$4f^{14} 5d^3 6s^2$		97	Bk	$5f^8 6d^1 7s^2$
	74	W	$4f^{14} 5d^4 6s^2$		98	Cf	$5f^{10} 7s^2$
	75	Re	$4f^{14} 5d^5 6s^2$		99	Es	$5f^{11} 7s^2$
	76	Os	$4f^{14} 5d^6 6s^2$		100	Fm	$5f^{13} 7s^2$
	77	Ir	$4f^{14} 5d^7 6s^2$		101	Md	$5f^{13} 7s^2$
	78	Pt	$4f^{14} 5d^9 6s^1$		102	No	$5f^{14} 7s^2$
	79	Au	$4f^{14} 5d^{10} 6s^1$		103	Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$
	80	Hg	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2$		104	(Rf)Ku	$5f^{14} 6d^2 7s^2$
81	Tl	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	105	(Db)Ns	$5f^{14} 6d^3 7s^2$		
82	Pb	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	106	Sg	$5f^{14} 6d^4 7s^2$		
83	Bi	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	107	Bh	$5f^{14} 6d^5 7s^2$		
84	Po	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	108	Hn	$5f^{14} 6d^6 7s^2$		
85	At	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	109	Mt	$5f^{14} 6d^7 7s^2$		
86	Rn	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	110	Uun	$5f^{14} 6d^8 7s^2$		

Періодичність зміни хімічних та фізичних властивостей елементів

На основі теорії будови атома пояснюють причину зміни хімічних властивостей елементів у періодах і групах періодичної системи. У періоді кожний наступний елемент відрізняється від попереднього збільшенням заряду його ядра на одиницю і відповідно появою електрона у зовнішньому енергетичному рівні. Збільшення числа зовнішніх електронів стабілізує енергетичний рівень, внаслідок чого зменшується здатність атомів віддавати електрони та зростає можливість приєднувати їх, так як при цьому утворюються енергетичне стійкі завершені електронні рівні (симетрична електронна конфігурація). Так, атом натрію ${}_{11}\text{Na}$ електронної формули $[\text{Ne}]3s^1$, віддаючи електрон, утворює катіон натрію із стійким електронним шаром $1s^2 2s^2 2p^6$, а атом сірки ${}_{16}\text{S}$ електронної формули $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$, приєднуючи два електрони, утворює сульфід-іон S^{2-} електронної формули $[\text{Ne}]3s^2 3p^6$. Тому в межах періоду при зростанні атомного номера елемента зменшуються металічні та наростають неметалічні властивості елементів.

Навпаки, у кожній головній підгрупі з ростом заряду ядра металічні властивості елементів зростають, а неметалічні — зменшуються. Так, властивості елементів головної підгрупи п'ятої групи, завдяки однаковій електронній конфігурації зовнішнього енергетичного рівня ns^2np^3 , мають схожі хімічні властивості. Однак у азоту ${}^7\text{N}$ електронної формули $[\text{Ne}]2s^22p^3$ зовнішні електрони розміщені ближче до ядра, ніж у вісмуту ${}_{83}\text{Bi}$ $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^22p^3$ та утримуються ядром сильніше. Тому атоми вісмуту легше віддають електрони, проявляючи при цьому металічні властивості, а атоми неметалу азоту легше їх приєднують.

Таким чином, зміна електронної конфігурації атомів елементів у періоді зумовлює зменшення металічних та збільшення неметалічних властивостей, а збільшення числа енергетичних рівнів у групі спричиняє підсилення металічних властивостей елементів. Тому елементи, розміщені у періодичній системі по діагоналі, найбільш схожі за хімічними властивостями.

Більшість фізичних властивостей атомів зумовлена електронною конфігурацією їх зовнішнього енергетичного рівня і **змінюється періодично**. Це атомні та іонні радіуси, енергія іонізації, спорідненість до електрона, електронегативність, максимальні ступені окиснення.

Оскільки електрон проявляє хвильові властивості, атом не має чіткої межі, тому визначити абсолютні розміри атомів неможливо. Розрізняють **орбітальні радіуси атомів** $r_{\text{орб}}$, — це теоретично обчислена відстань максимальної електронної густини зовнішнього електронного шару від ядра; **металічні атомні радіуси** $r_{\text{мет}}$ — половина відстані між ядрами атомів у кристалічній решітці металу і **ковалентні радіуси** $r_{\text{ков}}$ — половина відстані між ядрами атомів у гомоядерній молекулі. Значення цих радіусів відрізняються мало. Так, для атома Калію $r_{\text{орб}} = 0,216$ нм, $r_{\text{мет}} = 0,231$ нм, $r_{\text{ков}} = 0,220$ нм.

У періоді із збільшенням атомного номера елемента, при переході від лужного металу до інертного газу, **атомні радіуси елементів** внаслідок збільшення електростатичної взаємодії зростаючого заряду ядра атома із зростаючим числом електронів **зменшуються**. При переході до лужного металу наступного періоду, внаслідок збільшення на одиницю числа електронних шарів, **атомні радіуси елементів різко зростають**. Тобто, у головних підгрупах із зростанням атомного номера елемента **атомні радіуси збільшуються**. Нижче наведені значення атомних радіусів елементів другого періоду.

Елемент	₃ Li	₄ Be	₅ B	₆ C	₇ N	₈ O	₉ F	₁₀ Ne	₁₁ Na
<i>r</i> , нм	0,155	0,113	0,091	0,077	0,074	0,066	0,064	0,030	0,189

Найбільше зменшуються атомні радіуси у елементів малих періодів, оскільки у них заповнюється електронами зовнішній енергетичний рівень. У великих періодах при переході до наступного атома спостерігається плавне зменшення атомних радіусів, так як четвертий і п'ятий періоди містять десять *d*-елементів, а шостий — десять *d*-елементів і чотирнадцять *f*-елементів. Оскільки у *d*-елементів відбувається заповнення електронами передзовнішнього, а *f*-елементів третього зовні електронного шару, зміна атомних радіусів при переході до наступного елемента незначна. Так, атомні радіуси елементів VIII групи заліза, кобальту та нікелю відповідно дорівнюють 0,126 нм, 0,125 нм і 0,124 нм. Таке зменшення атомних радіусів називають відповідно *d*- і *f*-стиском. *f*-Стиск ще називають лантаноїдним або актиноїдним стиском. Ефект *d*- і *f*-стиску пояснюють тим, що у цих елементів число енергетичних рівнів таке ж, як і у *s*- та *p*-елементів цього періоду, але заряд ядра і число електронів зростає, що визиває підсилення їх електростатичної взаємодії і, відповідно, зменшення атомних радіусів.

Слід зазначити деяку особливу закономірність зміни атомних радіусів *d*-елементів п'ятого та шостого періодів. Атомні радіуси *d*-елементів цих періодів приблизно однакові, оскільки очікуване збільшення радіусів атомів за рахунок виникнення нового електронного шару у елементів шостого періоду компенсується появою чотирнадцяти *f*-електронів, які спричиняють так званий лантаноїдний стиск. Наприклад, атомний радіус елемента п'ятого періоду VI B групи молібдену дорівнює 0,136 нм, а елемента цієї групи шостого періоду вольфраму дорівнює 0,137 нм. Аналогічно атомні радіуси елементів IB групи срібла та золота однакові і дорівнюють 0,144 нм.

Порівнюючи атомні радіуси елементів головної та побічної підгруп, слід підкреслити значне зменшення атомних радіусів елементів побічних підгруп, визване *d*- та *f*-стиском, у порівнянні з *s*- і *p*-елементами головних підгруп. Так, атомний радіус елемента IA групи четвертого періоду калію дорівнює 0,231 нм, а елемента IB групи цього періоду міді — 0,128 нм.

Внаслідок відщеплення електронів від нейтральних незбуджених атомів утворюються позитивно заряджені частинки — катіони, ефективні радіуси яких менші за атомні радіуси. Внаслідок приєднання електронів до атомів утворюються негативно заряджені частинки — аніони, ефективні радіуси яких більші за атомні. Так, атомний

радіус калію дорівнює 0,231 нм, радіус катіона калію дорівнює 0,133 нм; у свою чергу радіуси атома хлору та його аніона відповідно дорівнюють 0,099 нм і 0,181 нм.

Енергія іонізації — це енергія, необхідна для відриву електрона від нейтрального незбудженого атома. Енергію іонізації вимірюють у кДж/моль і позначають I :

$$E + I = E^+ + e^-,$$

де E — елемент періодичної системи.

Найменшу напругу поля, при якій відбувається іонізація атомів, називають **потенціалом іонізації**. Потенціал іонізації вимірюють у вольтах. Потенціал іонізації чисельно дорівнює енергії іонізації, вираженій у електрон вольтах. Для багатоелектронних атомів енергію відриву першого електрона називають першим потенціалом іонізації. Другого — другим потенціалом іонізації тощо. Оскільки катіон, що утворився, міцно утримує електрони, які залишилися, то завжди $I_1 < I_2 < I_3$.

Енергія іонізації та спорідненість до електрона атомів деяких елементів

Елемент	Енергія іонізації, еВ			Спорідненість до електрона, еВ
	I_1	I_2	I_3	
H	13,60	—	—	0,75
He	24,59	54,42	—	-0,22
Li	5,39	75,64	122,42	0,59
Be	9,32	18,21	153,90	-0,19
B	8,30	25,16	37,93	0,30
C	11,26	24,38	47,88	1,27
N	14,53	29,60	47,45	-0,21
O	13,62	35,12	54,90	1,47
F	17,42	34,99	62,66	3,45
Ne	21,56	41,08	63,00	-0,22
Na	5,14	47,30	71,65	0,34
Mg	7,65	15,04	80,14	-0,22
Cl	12,97	23,80	39,91	3,61
K	4,34	31,82	46,0	0,47
Br	—	—	—	3,37
I	—	—	—	3,08

Енергія іонізації залежить від заряду ядра атома, електронної конфігурації валентних електронів, відстані електрона від ядра, числа внутрішніх електронних шарів, які зумовлюють ефекти екранування та проникнення електрона до ядра. Ефект екранування заряду ядра зумовлений здатністю внутрішніх електронних шарів ослаблювати дію ядра на зовнішні електрони і зменшувати їх зв'язок з ядром. Ефект екранування зростає із збільшенням числа внутрішніх електронних шарів.

Ефект проникнення електронів до ядра зумовлений тим, що електрон може займати будь-яку точку навколоядерного простору, тому зовнішні електрони можуть деякий час знаходитися поблизу ядра. Зовнішні електрони проникають до ядра крізь шари внутрішніх електронів і цим зміцнюють зв'язок з ядром. Для одного електронного шару ефект проникнення найбільший для s -електронів, менший для p -електронів і найменший для d -електронів, які екранують ядро найменшою мірою.

Енергія іонізації для d -елементів у межах періоду змінюється мало:

Елемент	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
I, eV	6,56	6,82	6,74	6,77	7,44	7,89	7,87	7,63

Із зростанням порядкового номера елемента енергія іонізації змінюється періодично, як показано на рисунку 8.

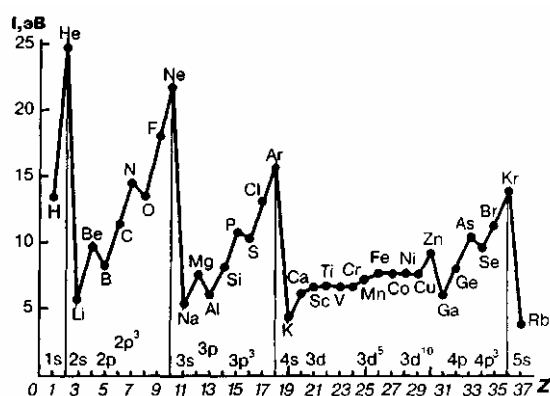


Рис. 8. Залежність енергії іонізації атомів від атомного номера елемента

У межах періоду найменшу енергію іонізації мають лужні метали, а найбільшу — інертні гази, оскільки при збільшенні атомного номера елемента внаслідок зростання заряду ядра і збільшення числа електронів зростає їх електростатична взаємодія, зменшуються атомні радіуси і підсилюється притяжіння зовнішніх електронів до ядра.

У підгрупах s - та p -елементів із збільшенням порядкового номера елемента зростає число внутрішніх електронних шарів (ефект екранування), тому енергія іонізації зменшується. У підгрупах d -елементів при переході від елементів четвертого періоду, у яких заповнюється електронами $3d$ -підрівень до елементів п'ятого періоду, у яких заповнюється електронами $4d$ -підрівень, енергія іонізації зменшується, оскільки у елементів п'ятого періоду на один електронний шар більше, тому більші атомні радіуси. При переході від елементів п'ятого періоду, у яких заповнюється електронами $4d$ -підрівень, до елементів шостого, у яких заповнюється електронами $5d$ -підрівень, енергія іонізації збільшується, що зумовлено появою у елементів шостого періоду в

третьому зовні енергетичному рівні чотирнадцяти f -електронів, які спричиняють зменшення атомних радіусів елементів. Тобто, 6 s -електрони елементів шостого періоду потрапляють під екран $5d$ - та $4f$ -електронів. Енергія іонізації характеризує металічні властивості елементів. Чим менша енергія іонізації, тим більш проявляються металічні та відновні властивості елемента.

Спорідненість до електрона — це енергія, яка виділяється або поглинається при приєднанні електрона до нейтрального незбудженого атома з утворенням відповідного аніона. Спорідненість до електрона позначають E , деякі автори позначають F чи A . Одиниці виміру — кДж/моль або еВ. Спорідненість до електрона залежить від електронної будови атома: чим більша кількість електронів у зовнішньому електронному шарі та менший радіус атома, тим вона більша. Значення спорідненості до електрона відомо не для усіх елементів, тому що виміряти її досить важко. Оскільки приєднання електронів до атомів металів енергетично невигідно, спорідненість до електрона для металів невелика або має негативне значення (табл. 4). Негативне значення спорідненості до електрона характерне для атомів, які мають електронну конфігурацію зовнішнього електронного шару s^2 (Be, Mg, Zn), s^2p^6 (благородні гази) або атоми з наполовину заповненими p - та d -електронними підрівнями (N, P, As, Cr, Mo), що підтверджує підвищену енергетичну стійкість таких електронних конфігурацій.

Найбільшу спорідненість до електрона мають галогени, оскільки електронна конфігурація їх зовнішніх електронів ns^2np^5 і до завершення електронного підрівня їм необхідно приєднати один електрон. Таким чином, значення спорідненості до електрона характеризує неметалічні властивості елемента. Чим більша спорідненість до електрона, тим сильніше виражені неметалічні властивості елемента.

Спорідненість до електрона при зростанні атомного номера елемента змінюється періодично. У межах періоду вона зростає від лужного металу до благородного газу. У межах головної підгрупи спорідненість до електрона зменшується зверху донизу, оскільки збільшуються атомні радіуси елементів.

Електронегативність характеризує здатність атома елемента притягувати до себе спільну електронну пару в хімічній сполуці. Ця здатність залежить від енергії іонізації і спорідненості до електрона. За Р. Маллікеном електронегативність атома χ (ксі) дорівнює половині суми його енергії іонізації та спорідненості до електрона:

$$\chi = \frac{1}{2} (I + E).$$

За Л. Полінгом електронегативність дорівнює сумі енергії іонізації та спорідненості до електрона:

$$\chi = I + E.$$

Оскільки спорідненість до електрона визначена не для усіх елементів, абсолютне значення електронегативності можна обчислити для невеликої кількості елементів. Якщо визначати електронегативність елементів по відношенню до електронегативності будь-якого елемента (Літію, Фтору), то одержують відносну шкалу електронегативностей.

Уданий час відомо більше 20 шкал електронегативностей. Значення електронегативності елементів, які знаходяться у різних шкалах відрізняються, але розміщення елементів у ряді електронегативностей приблизно однакове. Необхідно зазначити, що у різних літературних джерелах значення електронегативності елементів незначно відрізняються, оскільки вони обчислені різними методами.

Таблиця 5

Електронегативність елементів*

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
I	H — 2,1										He
II	Li 0,80 1,0	Be 2,15 1,5	B 1,9 2,0	C 2,5 2,5	N 3,7 3,0	O 3,5 3,5	F 3,9 4,0				Ne
III	Na 0,74 0,9	Mg 1,2 1,2	Al 1,6 1,5	Si 2,25 1,8	P 2,8 2,1	S 2,6 2,5	Cl 2,95 3,0				Ar
IV	K 0,8 0,8	Ca — 1,0	Sc 1,7 1,3	Ti — 1,5	V — 1,6	Cr — 1,6	Mn — 1,5	Fe — 1,8	Co — 1,8	Ni — 1,8	
	Cu 1,4 1,9	Zn 1,5 1,6	Ga 1,9 1,6	Ge — 1,8	As 1,8 2,0	Se 2,2 2,4	Br 2,8 2,8				Kr
V	Rb — 0,8	Sr — 1,0	Y — 1,2	Zr — 1,4	Nb — 1,6	Mo — 1,8	Tc — 1,9	Ru — 2,2	Rh — 2,2	Pd — 2,2	
	Ag 1,4 1,9	Cd 1,4 1,7	In 1,8 1,7	Sn — 1,8	Sb 1,7 1,9	Te — 2,1	I 2,2 2,5				Xe
VI	Cs 0,8 0,7	Ba 0,9 0,9	La** — 1,1	Hf — 1,3	Ta — 1,5	W 2,4 1,7	Re — 1,9	Os — 2,2	Ir 2,2 2,2	Pt 2,3 2,2	
	Au 2,5 2,4	Hg 2,0 1,9	Tl 2,0 1,8	Pb 2,3 1,8	Bi 2,0 1,9	Po — 2,0	At — 2,2				Rn
VII	Fr — 0,7	Ra — 0,9	Ac*** — 1,1								

* Верхній рядок — значення електронегативності елементів за Маллікеном, нижній — за Полінгом.

** Лантаніди: 1,1 — 1,3; із збільшенням атомного номера електронегативність елементів мало зростає.

*** Актиноїди: 1,2 — 1,5; наведені приблизні дані електронегативності елементів.

Як видно з таблиці 5, значення відносної електронегативності елементів змінюється періодично: у періоді електронегативність зростає із збільшенням атомного номера елемента, у головній підгрупі зменшується зверху до низу.

Електронегативність характеризує неметалічні властивості елементів. Чим більше значення електронегативності, тим сильніше виражені неметалічні властивості елементів.

Внутрішня і вторинна періодичність

Внутрішня періодичність зумовлена немонотонною зміною фізичних властивостей елементів у межах періоду. У періоді із збільшенням атомного номера елемента збільшення енергії іонізації та зменшення атомних радіусів містить максимуми і мінімуми (рис. 9).

Для кожного періоду слід зазначити загальні закономірності немонотонної зміни енергії іонізації: у елементів III A групи (B, Al, Ga), які містять ns^2np^1 зовнішні електрони, енергія іонізації порівняно з елементами II A групи зменшується внаслідок екрануючої дії ns^2 електронів.

Також зменшується енергія іонізації у елементів VIA групи (O, S, Se), які містять ns^2np^4 зовнішні електрони, що пояснюється взаємним відштовхуванням спарених р-електронів.

Для великих періодів внутрішня періодичність проявляється у підсиленні металічних властивостей елементів середини періоду при загальному їх зменшенні у межах періоду. Найбільш виражені металічні властивості проявляють елементи I B групи (Cu, Ag, Au), що виправдовує розділ великих періодів на два ряди.

Вторинна періодичність пояснює немонотонну зміну властивостей елементів (енергії іонізації, теплоти утворення, атомних радіусів) у межах головної підгрупи. Відомо, що при збільшенні атомного номера елемента у підгрупі його атомний радіус зростає, а енергія іонізації зменшується. Розглядаючи зміну атомних радіусів і суму енергій іонізації елементів IV A групи (Si, Ge, Sn, Pb), спостерігають такі закономірності: як очікувалось, атом елемента третього періоду Силіцій має більший атомний радіус, ніж атом елемента другого періоду Карбон, і менше значення енергії іонізації. Оскільки у елемента четвертого періоду Германію у другому зовні енергетичному рівні з'являються десять $3d$ -електронів, його атомний радіус зменшується, і відповідно порівняно з

кремнієм збільшується енергія іонізації. У елемента п'ятого періоду Стануму електронна будова аналогічна Германію, у нього заповнені електронами $4d$ -орбіталі, але у атома олова зростає число електронних шарів, тому він має більший атомний радіус і меншу величину енергії іонізації. Якби наступний за Станумом Плюмбум мав аналогічну електронну конфігурацію, його сумарна енергія іонізації повинна закономірно зменшуватися і розміщуватися на пунктирній лінії, яка складає продовження лінії германій — олово. Але у Плюмбуму крім $5d$ -орбіталей, заповнені електронами ще $4f$ -орбіталі, що приводить до подальшого зменшення атомних радіусів і відповідно збільшення енергії іонізації у порівнянні зі Станумом (рис. 9).

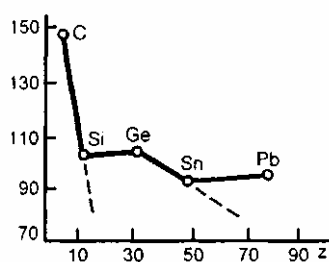


Рис. 9. Залежність суми перших чотирьох енергій іонізації елементів IVА групи від атомного номера

Вторинна періодичність атомів елементів від Силіцію до Германію та від Стануму до Плюмбуму у Германію зумовлена проникненням s -електронів під екран десяти $3d$ -електронів і в і у Плюмбуму під екран чотирнадцяти $4f$ - та десяти $5d$ -електронів.